

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-156317

(43)Date of publication of application : 27.09.1982

---

(51)Int.CI. C01B 33/10

---

(21)Application number : 56-037824 (71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 18.03.1981 (72)Inventor : OTSUKA TOYOZO  
KITSUGI NAOMICHI  
FUJINAGA TERUO

---

## (54) PURIFICATION OF SILICON TETRAFLUORIDE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** Crude silicon tetrafluoride containing impurities such as oxygen-containing silicon fluorides is brought into contact with activated carbon to adsorb impurities and give high-purity silicon tetrafluoride.

**CONSTITUTION:** Crude silicon tetrafluoride containing oxygen-containing silicon fluorides such as SiOF<sub>2</sub>, (SiF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, (SiF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and other impurities such as sulfides is passed through a column filled with activated carbon to remove these impurities. Thus, high-purity silicon tetrafluoride suitably used to make silicon semiconductors is obtained.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-156317

⑩ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 33/10

識別記号  
厅内整理番号  
7310-4G

⑪ 公開 昭和57年(1982)9月27日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ 四弗化珪素の精製法

② 特 願 昭56-37824

② 出 願 昭56(1981)3月18日

② 発明者 大塚豊三

上福岡市清見1-2-1

② 発明者 木次直道

所沢市上新井738-9

② 発明者 藤永輝雄

川越市砂新田4-18-7

② 出願人 セントラル硝子株式会社

宇部市大字沖宇部5253番地

② 代理人 弁理士 内田明 外1名

明細書

1 発明の名称 四弗化珪素の精製法

2 特許請求の範囲

含酸素珪素弗化物を含む四弗化珪素を活性炭と接触させることを特徴とする四弗化珪素の精製法。

3 発明の詳細な説明

本発明は電子材料、太陽電池素子などのアモルファスシリコン半導体の製造に適する高純度四弗化珪素の製造に関する。さらに詳しくは、本発明は $(SiF_4)_2O$ 、 $(SiF_4)_2S$ 、 $(SiF_4)_2SiF_4O_2$ 等の含酸素珪素弗化物および場合によつては $SiO_2$ 、 $SiO_3$ 、 $H_2S$ 等の硫黄化合物を含む四弗化珪素の精製法に関する。

一般にアモルファスシリコン半導体原料としてはシラシガスが用いられているが、杂质を含んだアモルファスシリコンの特性が近年注目されるようになり、その原料として高純度の四弗化珪素ガスが用いられる。このガスは製造法により不純物の混入に相違があるが、現在

市販されている四弗化珪素には幾多の不純物が含まれてあり、これから得られるアモルファスシリコン半導体の物性は必ずしも満足できるものではない。

本発明者らがこれらの不純物について種々検討を行なつた結果、一般の四弗化珪素ガスには含酸素珪素弗化物として主に $(SiF_4)_2O$ が少ないものでも数100 ppm程度、硫黄化合物として主に $SiO_2$ 、 $SiO_3$ 、 $H_2S$ が数10 ppm程度含まれていることが判明した。このような不純物は四弗化珪素のクローラ放電分解によるアモルファスシリコン膜の製造の過程でSi骨格中にSi-O原子を導入する因となり、半導体物性に悪影響をもたらすものである。

従来から一般にガス中に存在する微量の不純物を除去するための一手段として脱脂剤を使用する方法が知られているが、四弗化珪素ガス中の不純物除去に脱脂剤を用いた例は未だ知られていない。

本発明者らは $(SiF_4)_2O$ 等の含酸素珪素弗化

物および $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 等の硫黄化合物を除去するため各種吸着剤について研究した結果、活性炭のみが特異的な効果を示すことを見出し本発明を完成するに至つた。すなわち、本発明は含酸素強素沸化物および場合によつて硫黄化合物を不純物として含む四沸化硅素を活性炭と接触させることからなる四沸化硅素の精製法である。

一般に吸着剤としては、ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲル、活性炭等が知られており精製、乾燥等の用途に多く用いられている。これら吸着剤のうち、ゼオライト系の吸着剤、例えばモレキニーファー・シープ型は過酷な細孔性条件を選択することにより $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 等の硫黄化合物を除去し得ることは周知である。しかるに、四沸化硅素中のこれら不純物の除去にはゼオライト系の吸着剤は好ましくないことが判明した。その理由は四沸化硅素がゼオライト中の成分と反応して含酸素強素沸化物又はそれらのポリマー或は強素酸化物等が多量に生成し、

むしろ四沸化硅素の汚染をもたらすためであり、このことは活性アルミナ或はシリカゲルにおいても同様である。

これに対し、本発明者らは四沸化硅素中の $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ 等の含酸素強素沸化物および $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 等の硫黄化合物の除去に活性炭が特異的に優れていることを見出したものであり、含酸素強素沸化物は極めて良好に除去することができ、また硫黄化合物が共存していてもこれはほど完全に除去しうることを確認した。

本発明には任意の工程からの四沸化硅素が適用され、例えば酸化硅素と沸化水素を硫酸を媒体として接触反応させて得られた四沸化硅素が用いられる。この場合、硫酸濃度が高い程、例えば $50\%$ 以上のときは $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ が著しく低減するが(本発明者らが別途提案)、このような工程からの四沸化硅素を本発明に適用するときは一層高純度の四沸化硅素を得ることができる。

また、更に $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を除去する必要がある

場合は、活性炭中の水分量を可及的に減少させることにより、極めて良好に行ない得ることを見出した。一般に活性炭は固有湿度4%以下では水の平衡吸着量は乾量基準で2~5%以下であり、特に必要がない限り、そのまま使用する場合が多く、また使用前既に吸着されている水分等を脱着するために乾燥して用いる場合といえどもこの乾燥は通常120~180°C程度まで行なわれる。しかしこの程度の乾燥過程では活性炭中には乾量基準で0.7%以上の水分が依然として残留しているのが普通であり、この活性炭中に残留する極微量の水分により、(1)式の反応で $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ が生成するため、



$(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を完全に除去することは困難であり、更に精製する要のある場合は活性炭中に存在する水分量が少なくとも乾量基準で0.7%以下である様な活性炭を用いることが必要である。この様な水分量とするためには前述の様な通常の乾燥では困難であり、特定の活性化条件が必要

となる。この条件としては例えば活性炭の燃焼及び界囲気中の水分の影響を防ぐため、窒素ガス等の不活性ガス中で加圧又は減圧下、あるいは1 torr以下の中空内で150~500°C、好ましくは200~350°Cの範囲で加熱する方法がある。加熱時間は被覆、温度等により異なるが、例えば内径30mm、層高200mmの乾燥塔の場合、300°Cで約4時間程度の加熱が必要である。加熱終了後は、そのまま放冷するか又は強制的に冷却し、この間特に水分に触れることの無い様に注意する必要がある。例えば空気に接する場合は空気中の水分を充分、完全に除去する必要がある。

本発明に用いられる活性炭の種類はヤシ殻炭、獸骨炭、石炭等いづれにおいても、又形状の如何を問わず、前述のような条件で活性化した場合、含酸素強素沸化物は極めて良く吸着され、高純度の四沸化硅素が得られるものである。四沸化硅素中の含酸素強素沸化物、特に $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ の精製度の目安としては、四沸化硅素ガスの赤

外吸収スペクトルを XBr 底板を付した 100 cm の気体セルを用いて測定し、 $2057 \text{ cm}^{-1}$  の  $\text{SiF}_4$  の Si-P 伸縮振動に由来する吸収と  $(\text{SiF}_4)_{20}$  の  $\text{SiF}_4$  の伸縮振動に由来する  $837 \text{ cm}^{-1}$  の吸収の比を次式により求めこの吸収比を原料ガスおよび精製ガス両者の間で比較することにより相対的に求めることが出来る。

$$\text{吸収比} = -\log \left( 1 - \frac{T_1}{T_0} \right)_{2057} \text{ cm}^{-1}$$

$$= -\log \left( 1 - \frac{T_1}{T_0} \right)_{837} \text{ cm}^{-1} \quad (3)$$

本実例を更に詳細に述べるため、以下実施例を示す。

#### 実施例 1～7

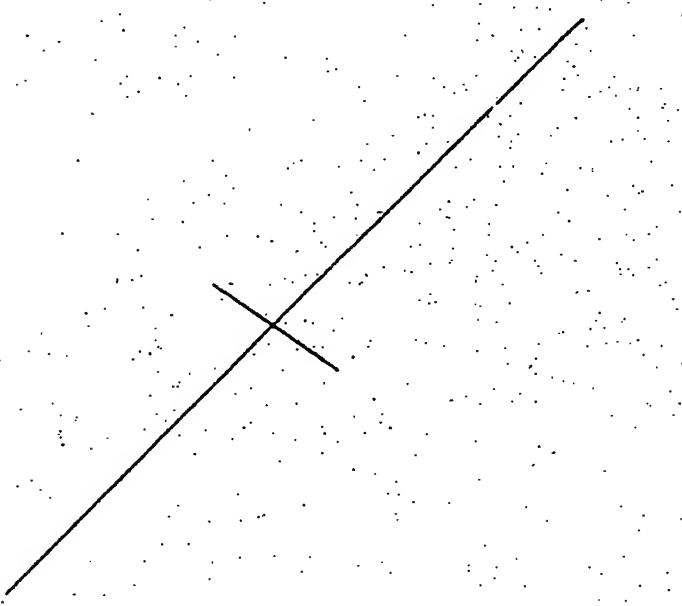
$\text{SO}_2$  2.0 ppm、 $\text{SO}_2$  4.0 ppm 及び含融炭化素  
炭化物として  $(\text{SiF}_4)_{20}$  を含み、この赤外吸収  
スペクトルの  $2057 \text{ cm}^{-1}$  と  $837 \text{ cm}^{-1}$  の吸  
収比が 1.0 である四塩化珪素ガスを表-1 に示  
した活性化条件、活性炭中水分量、温度、 $\text{SiF}_4$   
流量等の条件にて精製を行なつた。精製された

ガス中の  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  の分析及び赤外吸収スペク  
トルを測定した結果、いずれも  $\text{SO}_2$  0.1～0.2  
ppm、 $\text{SO}_2$  1～3 ppm であり良好に除去される  
ことを示しており、 $(\text{SiF}_4)_{20}$  の存在を示す赤  
外吸収スペクトルの吸収比についても 0.15 以  
下であり原料四塩化珪素の場合の吸収比 1.5 に  
比べ著しく減少している。特に実施例 4～7 に  
ついては吸収比 1.0 以下であり極めて純度の  
高い四塩化珪素ガスが得られた。又活性炭中の  
水分量は真空中で 500°C に加熱しほと恒量に  
なるまでの質量減少量をもつて水分量と見なした。

#### 比較例 1～4

実施例 1～7 で用いたと同じ四塩化珪素ガス  
を用い、表-1 に示した条件でセオライト系の  
酸着剤としてモレキュラーシーブ (5 Å) ( 比較  
例 1 ) モレキュラーシーブ (1.5 Å) ( 比較  
例 2 ) を、また活性アルミナ ( 比較例 3 ) 、シリ  
カゲル ( 比較例 4 ) を用いて精製をかこなつた。  
この結果は表-1 に示す如く、一部  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  K

について、表着効果は認めるもの、いずれも  
 $(\text{SiF}_4)_{20}$  が、かえつて増加したり、白色粉末  
の生成を見、四塩化珪素の精製には到底用いる  
ことが出来ないものであつた。



卷一

試験番号	被着用	活性化条件			付着 <sup>2</sup> 水分量	冷却 条件	処理条件			原料 SiV <sub>4</sub> ガス			複製 SiV <sub>4</sub> ガス			備考
		温度	時間	雰囲気			幅高	径	流量	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	吸収比	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	吸収比	
実験	1 活性炭 (ヤシ殻、破碎)	180	6Hr	air	0.70	air中 放電	200	30	100	50	20	1.5	0.2	5	0.15	
	2	180	10Hr	*	0.65	*	200	30	20	50	20	1.5	0.2	3	0.15	
	3	120	10Hr	N <sub>2</sub>	0.75	N <sub>2</sub> 中 放電	400	30	20	50	20	1.5	0.1	1	0.14	
	4	195	5Hr	1 torr	0.50	N <sub>2</sub> 中 放電	200	30	100	50	20	1.5	0.2	2	0.03	
	5	295	4Hr	N <sub>2</sub> 1 torr	0.05	1 torr 放電	200	30	100	50	20	1.5	0.1	1	0.00	
	6 (粗骨炭、破碎)	195	5Hr	1 torr	0.25	1 torr 放電	200	30	100	50	20	1.5	0.1	2	0.01	
	7 (ヤシ殻、過酸)	295	5Hr	N <sub>2</sub>	0.10	N <sub>2</sub> 放電	200	30	100	50	20	1.5	0.2	2	0.02	
比較例	1 モレキニラーシープ 5▲	190	6Hr	air	*	air 放電	200	50	100	50	20	1.5	1.8	27	>1.5	白色粉末生成
	2 モレキニラーシープ 13X	190	*	*	*	*	200	30	100	50	20	1.5	0.5	1	>1.5	白色粉末生成
	3 活性アルミナ	190	*	*	*	*	200	30	100	50	20	1.5	—	—	—	白色粉末生成(大) 異常発熱
	4 シリカゲル	170	*	*	*	*	200	30	100	50	20	1.5	27	—	—	白色粉末生成(大) 異常発熱

図 1 は吸収比; (3)式による  $8.59 \text{ cm}^{-1}$  と  $20.57 \text{ cm}^{-1}$  の吸収比を示す。

## 第 2 付着水分量は乾量基準、

宋詩例

$\text{SO}_2$  4 ppm、 $\text{SO}_2$  10 ppm、 $\text{H}_2\text{S}$  2 ppm 及び  $(\text{SiF}_4)_{20}$  を含み、赤外吸収スペクトルの  $2857 \text{ cm}^{-1}$  と  $839 \text{ cm}^{-1}$  の吸収比が 1.8 である四沸化硅素を、乾量基準で水分量 0.05 % の深青炭系活性炭（破碎炭）2.0 g/m<sup>2</sup> を充填した内径 2.5 %、長さ 500 % の板層間に連結し  $150 \text{ ml/min}$  の流速で通過させ、精製を行なつた。この精製ガスを  $-178^\circ\text{C}$  の耐圧冷却トラップ中に貯えた後全量ガス化させた。このガスの分析結果は、 $\text{SO}_2$  0.2 ppm、 $\text{SO}_2$  1 ppm、 $\text{H}_2\text{S}$  0.0 ppm であり、またこのガスを KBr 膜板をして 100 m 長のガスセル中に当該ガス圧 1 気圧の状態でサンプルを採取し、赤外吸収スペクトルを測定した結果、 $(\text{SiF}_4)_{20}$  の存在を示す  $839 \text{ cm}^{-1}$  の赤外吸収ピーカが殆んど認められない高純度の四沸化硅素ガスを得た。

なお、本実施例での活性炭の活性化は次のようにおこなつた。空素気流中で $290\pm 10$ ℃で4時間加熱した後、硫酸及びKOHで脱水、

脱炭酸した空気を真空ポンプにて吸引通させることによりトロロ細胞に急速に改善した。

三

120°Cで4時間乾燥した造粒ヤシ殻活性炭を充填した内径3.5mm、高さ25.0mmのカラム中にSO<sub>2</sub> 2.0 ppm、SO<sub>3</sub> 5.0 ppmを含み、かつ(SiTa)<sub>40</sub> の赤外吸収スペクトル 835.9cm<sup>-1</sup> と SiTa<sub>4</sub> の 265.7cm<sup>-1</sup> の吸収比が 0.073 である四沸化珪素ガスを每分 1.00 ml の流速で通過させ、SO<sub>2</sub> 0.1 ppm、SO<sub>3</sub> 1.8 ppm、(SiTa)<sub>40</sub> の SiTa<sub>4</sub> に対する赤外吸収比が 0.15 である四沸化珪素ガスが得られた。このガスを更に別の真空中で 360°C 4 時間加熱処理し吸着水分量 0.10 g (乾燥基準)とした造粒ヤシ殻活性炭を充填した内径3.5mm、高さ25.0mmのカラム中に 1.00 ml/min の流速で通過させ精製を行なつた。この精製ガスを -170°C の耐圧冷媒トラップ中に約 200 L 吸えた後、全量ガスクロマトグラフ分析の結果は SO<sub>2</sub> 0.0 ppm、SO<sub>3</sub> 1.0 ppm であり、また ESR

特開昭57-156317(5)

窓板を付した10.0cm<sup>3</sup>気体セル中に液状ガスを圧力、約1気圧になる様に採取して赤外吸収スペクトルを測定した結果、 $\text{SiF}_4$ と $(\text{SiF}_4)_{2.0}$ の吸収比は0.013であつた。

実施例1-0

$\text{Na}_2\text{SiF}_6$ より $\text{Na}_2\text{AlF}_6$ を製造する過程で発生する微粉末状非晶質珪酸を8.5g精製 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ に懸濁分散させ、攪拌しながら無水四塩化珪素ガスを該懸濁液中に吹き込むことにより、不純物組成が $\text{SO}_2$  1.5 ppm、 $\text{SO}_3$  4 ppmであり。

$(\text{SiF}_4)_{2.0}$ が赤外吸収スペクトルの測定から若干存在し、その吸収比は0.15である四塩化珪素ガスを得た。一方、ヤシ殻活性炭を内径5.5cm、高さ3.5-4.0cmのカラムに充填し真空中290°Cで4時間加熱し、真空中でそのまま放冷することにより、乾燥水分量は15%（乾量基準）とした活性炭充填層の下端より上記反応で生成した四塩化珪素ガスを毎分1.50cm<sup>3</sup>の流量で通過させた。カラムを洗出したガスは一旦-170°Cに冷却した1Lの耐圧容器中にトラップし約

250°F貯えた後密封し、カラムと切りはなした後、加温し全量をガス化させた。この時の耐圧トラップ中の圧力は5±0.5気圧であり、この耐圧トラップ中のガスを分析した結果は $\text{SO}_2$  0.1 ppm、 $\text{SO}_3$  2 ppmであり、又10.0cm<sup>3</sup>のEDTA窓板を付した気体セル中に該ガスを約1気圧封入し赤外吸収スペクトルを測定し $(\text{SiF}_4)_{2.0}$ の $835.9\text{ cm}^{-1}$ と $\text{SiF}_4$ の $2057\text{ cm}^{-1}$ の吸収比を求めたところ0.019であつた。

代理人 内田 明

代理人 猪原 光一